

**METHOD FOR MANUFACTURING MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

Patent Number: JP2001126233  
Publication date: 2001-05-11  
Inventor(s): KAMIYAMA MICHIIYA  
Applicant(s): FUJI ELECTRIC CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2001126233  
Application Number: JP19990303965 19991026  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G11B5/72; G11B5/84  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a magnetic recording medium having a thin film and high recording density, excellent in wear resistance, sliding characteristics and durability and capable of forming a protective film to which less impurity is adhered.

**SOLUTION:** A non-magnetic base layer and a magnetic layer are formed on a non-magnetic substrate and a carbon-hydrogen based film is film-formed thereon utilizing a mixed gas consisting of an inert gas and a hydrocarbon gas by a plasma CVD method, then 10-30% part of the film thickness from the surface is nitrided and altered to a carbon-hydrogen-nitrogen based film by making nitrogen ions enter the film from the surface of the film. The surface altered film is adopted as the protective film and a liquid lubricant layer is applied and formed on the protective film to obtain the medium, or, the carbon-hydrogen based film is film-formed on the magnetic layer by the plasma CVD method and when 70-90% film thickness to the thickness of the protective film to be film-formed is obtained, 10-30 vol.% nitrogen gas to the hydrocarbon gas is added to the hydrocarbon gas to film-form residual 10-30% part of the film thickness as the carbon-hydrogen-nitrogen based film. The carbon-hydrogen based film/carbon-hydrogen-nitrogen based film is adopted as the protective film and the lubricant layer is applied and formed on the protective film to obtain the medium.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J.P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-126233

(P2001-126233A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 1 1 B	5/72	G 1 1 B	5 D 0 0 6
	5/84	5/84	B 5 D 1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-303965

(22) 出願日 平成11年10月26日 (1999. 10. 26)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 神山 道也

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

Fターム(参考) 5D006 AA04 AA05 AA06 DA03 EA03

5D112 AA07 AA24 BC05 FA10 FB09

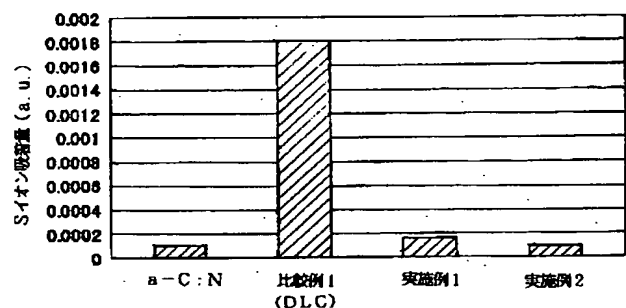
FB20 FB26 GA18

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】薄膜で耐摩耗性、摺動特性に優れ、かつ、膜表面への不純物吸着が少ない保護膜が形成できて、耐久性に優れ高記録密度の磁気記録媒体が得られる製造方法を提供する。

【解決手段】非磁性基板上に非磁性下地層、磁性層を形成し、その上に不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガスを用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜した後、この膜の表面から窒素イオンを導入させて表面から膜厚の10%~30%の部分を窒化して炭素水素系窒素系膜質に変質させ、この表面が変質した膜を保護膜とし、この保護膜上に液体潤滑剤層を塗布形成して媒体とする。または、磁性層上に上述のようにしてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜し、成膜しようとする保護膜の70%~90%の膜厚に達した時点で炭化水素系ガスに窒素ガスを炭化水素系ガスに対して10%~30%の容量比で加え、残りの10%~30%の膜厚の膜を炭素水素系窒素系膜として成膜して、この炭素水素系膜/炭素水素系窒素系膜を保護膜とし、この保護膜上に液体潤滑剤層を塗布形成して媒体とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非磁性基板の上に非磁性下地層、磁性層、保護膜、液体潤滑剤層を備えてなる磁気記録媒体の製造方法において、前記保護膜形成工程が、不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガスを用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜し、引き続いてこの膜に表面から窒素イオンを導入させることにより表面から膜厚の10%ないし30%の部分を窒素化して炭素水素窒素系膜質に変質させ、この表面が変質した膜を保護膜とする工程であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の磁気記録媒体の製造方法において、保護膜形成工程で、窒素プラズマ中で炭素水素系膜を成膜された基板に-50Vないし-300Vの電圧を印加するとにより窒素イオンを導入させ炭素水素系膜を表面から窒素化して炭素水素窒素系膜質に変質させることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項3】非磁性基板の上に非磁性下地層、磁性層、保護膜、液体潤滑剤層を備えてなる磁気記録媒体の製造方法において、保護膜形成工程で、不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガスを用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜し、成膜しようとする保護膜の70%ないし90%の膜厚に達した時点で、炭化水素系ガスに窒素ガスを炭化水素系ガスに対して10%ないし30%の容量比で加え残りの10%ないし30%の膜厚の膜を炭素水素窒素系膜として成膜して、全膜厚のうち70%ないし90%が炭素水素窒素系膜質であり残りの表面の10%ないし30%が炭素水素窒素系膜質からなる膜として保護膜とする工程であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、コンピュータなどの情報処理機器用記憶装置としてのハード磁気ディスク装置に用いられる磁気記録媒体の製造方法に関し、詳しくは、磁気記録媒体の磁性層を保護するカーボン系保護膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】取り扱う情報量の増加や情報処理機器の小型化に伴い、コンピュータをはじめとする情報処理機器用記憶装置への高記録密度化の要求はより一層高まってきた。主要な記憶装置であるハード磁気ディスク装置においては、通常CSS方式が採られ、情報を読み書きする磁気ヘッドと磁気記録媒体の記録層である磁性層との距離を小さくすることが高記録密度化の重要な要素の一つとなっている。磁気記録媒体（以下、単に媒体とも称する）の表面には、磁気ヘッドとの摩擦や摩耗による劣化を防止するために保護膜が設けられているが、高記録密度化を実現するためにはこの保護膜の膜厚を薄くすることが要求されている。

【0003】従来、保護膜としては、カーボンターゲット

トを純Arガス中でスパッタリングして得られる無定形カーボン膜（a-C膜）が用いられてきた。近年、磁気ヘッドの材質、形状の変更や保護膜の薄膜化に伴い、磁気ヘッド／媒体間の摺動条件が厳しくなり、a-C保護膜の耐摩耗性、摺動性に問題が生じ始めた。そこで、保護膜のスパッタリングに用いるArガスを炭化水素系ガス、水素ガスあるいは窒素ガスとの混合ガスに置き換え、a-C保護膜を水素化あるいは窒素化することにより、膜の硬さや結合強度を増加させることにより耐摩耗性、摺動性の向上を図ってきた。

【0004】Arガスに炭化水素系ガスまたは水素ガスを混合したガス中でカーボンをスパッタリングして成膜される水素化カーボン膜（DLC膜）は、膜が硬く耐摩耗性に優れ摺動性が良好であるが、表面が比較的活性で、酸系、特にイオウ系の不純物を吸着し易く、この吸着不純物が表面に塗布されている液体潤滑剤を変質させ、そのために摺動性が劣化するという問題があった。

【0005】また、Arガスに窒素ガス、あるいは炭化水素系ガスや水素ガスに窒素ガスなどを混合したガスの中でカーボンターゲットをスパッタリングすることで得られる無定形カーボン窒素膜（a-C:N膜）やカーボン水素窒素膜（C:H:N膜）は、摺動性が良好でしかも前述したような膜表面への酸系の不純物吸着が少なく、液体潤滑剤の変質による摺動性の劣化がほとんど起こらないことから、媒体用保護膜として注目されている。しかし、a-C:N膜やC:H:N膜は、膜の機械的強度についてはDLC膜に比して若干弱く、耐摩耗性が若干劣る。

【0006】これらの欠点を除くために、特開平9-128732号公報に、第1の保護膜としてDLC膜を設け、その上に第2の保護膜として窒素を含有するDLC膜を形成して2層構造の保護膜とする媒体およびその製造方法が提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように保護膜をDLC膜の上に窒素を含有するDLC膜を設けた2層構造とする方法も、媒体の耐久性を持たせるためにはそれぞれの膜にある程度の厚みを持たせる必要があり、保護膜を全体の膜厚が10nm以下の薄膜にすることは非常に困難であり、媒体の高記録密度化の点で問題となっていた。

【0008】この発明は、上述の点に鑑みてなされたものであって、薄層で耐摩耗性、摺動性に優れ、かつ、膜表面への不純物吸着が少ない保護膜を形成できて耐久性に優れ高記録密度の媒体が得られる製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、この発明によれば、非磁性基板の上に非磁性下地層、磁性層、保護膜、液体潤滑剤層を備えてなる磁気記録媒体の製造方

法において、保護膜形成工程で、不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガスを用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜した後、引き続いてこの膜に表面から窒素イオンを導入させることにより表面から膜厚の10%ないし30%の部分を窒化して炭素水素窒素系膜質に変質させ、この表面が変質した膜を保護膜とする工程を採ることによって解決される。

【0010】このような製造方法で形成された保護膜は炭素水素系膜質の膜と炭素水素窒素系膜質の膜との間に界面が発生しないために磁気ヘッドとの接触に際して膜表面の摩耗が少なく薄膜の保護膜でもCSS6万回にも問題なく対応できる。また、表面の炭素水素窒素系膜は炭素水素系膜のダングリングボンドを窒素で埋めるかたちをとるので、表面が不活性となり、有害な不純物の吸着も少なく摺動特性の劣化も避けられる。膜の窒化は膜表面の不活性化が目的であるため、表面から1nm程度が窒化されていればよい。

【0011】上記の製造方法において、炭素水素系膜を表面から窒化する方法としては、窒化された膜は薄膜で十分機能するため、窒素プラズマ中で炭素水素系膜を成膜された基板に-50Vないし-300Vの電圧を印加するとにより炭素水素系膜の表面から窒素イオンを導入させて窒化する方法が好適である。または、非磁性基板の上に非磁性下地層、磁性層、保護膜、液体潤滑剤層を備えてなる磁気記録媒体の製造方法において、保護膜形成工程で、不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガス中を用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜し、成膜しようとする保護膜の70%ないし90%の膜厚に達した時点で、炭化水素系ガスに窒素ガスを炭化水素系ガスに対して10%ないし30%の容量比で加え残りの10%ないし30%の膜厚の膜を炭素水素窒素系膜として成膜して、全膜厚のうち70%ないし90%が炭素水素系膜質であり残りの表面の10%ないし30%が炭素水素窒素系膜質からなる膜として保護膜を形成する製造方法を採用することによっても解決される。

【0012】この製造方法では保護膜は途中でガスの種類を切り替えるだけで連続的に成膜されるため、炭素水素系膜質の膜と炭素水素窒素系膜質の膜との間に界面は存在しない。表面に向かって窒素濃度が増加していく膜質になり、最終表面では炭素水素系膜のダングリングボンドが窒素で埋められて窒素濃度が8%ないし10%の膜となっている。従って、膜の摩耗も少なく、表面も不活性化して有害な不純物の吸着も避けられる。

【0013】このような保護膜の製造方法により、膜厚10nm以下の薄膜でも摩耗が少なく摺動性良好で、しかも、不純物吸着が少ない保護膜を形成することができ、耐久性の優れた媒体を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】この発明においては、非磁性基板を、真空中で加熱し、その上に非磁性下地層、磁性層、

保護膜を連続した工程で形成することが可能なスパッタ装置を用いて、媒体を作成する。まず、アルミニウム合金などからなる非磁性基板を洗浄し、スパッタ装置のロード室に投入する。ロード室内を約 $1 \times 10^{-6}$  Torrの真空とし、真空中で基板は加熱室に移送され、所要の温度、例えば約200℃に加熱される。次いで基板はスパッタ室に移送され、Cr,  $Cr_{1-x}Mo_x$ ,  $Cr_{1-x}W_x$ などの合金を不活性ガス、例えばArガス中でスパッタして膜厚10nm～20nmの下地層を成膜する。続いて、CoCrTa, CoCrTaPtなどの磁性合金を不活性ガス中でスパッタして膜厚20nm～30nmの磁性層を成膜する。その後、基板をカーボンチャンバに移送し、Arガスと炭化水素系ガス、例えばメタン( $CH_4$ )、アセチレン( $C_2H_2$ )、トルエン( $C_7H_8$ )などのガスをチャンバ内に導入し、RF法、イオン・ビーム法、ECR法などでプラズマを点灯して導入した炭化水素系ガスを解離し、基板の磁性層上にDLC膜を成膜する。なお、このプラズマCVD法による膜の形成に際しては、基板に-200Vないし-300Vの負のバイアスを印加すると、イオンの膜への衝撃効果を利用して膜の緻密性を高めることができ、好適である。

【0015】このようにして、所要の膜厚5nmないし10nmのDLC膜を形成後、同一チャンバ内で、ガスを炭化水素系ガスから窒素ガスに切り替え、窒素ガスのプラズマを点灯し、基板に負のバイアスを印加する。するとプラズマ中の窒素イオンは基板の方に引きつけられ、印加したバイアス電圧に応じたエネルギーをもって基板に突入する。イオンの進入距離は、イオン注入法から計算でき、1000Vの印加電圧においてDLC膜中に平均的に約9nm進入する。媒体の場合には、保護膜表面の不活性化が目的であり、保護膜表面から1nm程度が窒化されればよいので、基板に印加するバイアスとしては-50Vないし-300Vとされる。このようにして、磁性層上に全膜厚の80%～90%が炭素水素系膜質の膜で残りの表面から10%～20%の膜厚の部分が炭素水素窒素系膜質の膜からなる保護膜を形成することができる。

【0016】また、上述の方法と同様にして、カーボンチャンバ内でDLC膜の成膜を開始し、所要の膜厚の70%～90%まで成膜した時点で炭化水素系ガスに対して容量比で10%～30%の窒素ガスを加え所要の膜厚となるまでプラズマを点灯し続ける。こうすることにより、全体の膜厚のうちの表面から10%ないし30%の膜が窒化され、全膜厚の70%～90%が炭素水素系膜質の膜で、残りの表面から10%ないし30%の部分が炭素水素窒素系膜質の膜で膜表面の窒素濃度が8%ないし10%である保護膜が形成される。

【0017】

【実施例】以下、この発明の具体的な実施例について説明する。

#### 実施例1

非磁性基板としてのアルミニウム合金からなるディスク状基板を、スパッタ装置のロード室に入れる。ロード室内を約 $1 \times 10^{-6}$  Torrの真空中にし、基板を真空中で加熱室に移し約200℃に加熱する。次に、加熱された基板はスパッタ室に移送され、Crからなる膜厚約20nmの地下層、 $\text{CoCr}_{15}\text{Ta}_4\text{Pt}_3$  からなる膜厚約30nmの磁性層をArガス中で順次スパッタ成膜される。続いて、カーボンチャンバに移送され、チャンバ内に、容量比でArガス2にエチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )5を加えた混合ガスを導入し、RF法で混合ガスのプラズマを点灯してガスを解離し、基板に-200Vのバイアスを印加した状態で基板の磁性層上にDLC膜を形成する。DLC膜の膜厚が8nmに達した時点で、同一チャンバ内で混合ガスを窒素ガスに切り替え、窒素ガスのプラズマを点灯し、基板に-200Vのバイアスを印加する。プラズマ中の窒素イオンが基板の方に引きつけられ、DLC膜の表面から進入し、表面から約2nmの深さまでの膜が窒化される。

【0018】このようにして、磁性層上に、全膜厚の約80%炭素水素系膜質の膜で、残りの表面から約20%の部分が炭素水素窒素系膜質の膜である膜厚約8nmのDLC/炭素水素窒素系膜の保護膜を形成した後、カーボンチャンバから取り出し、保護膜上に液体潤滑剤層を塗布形成して媒体を得る。

#### 実施例2

実施例1と同様にして基板上に磁性層まで成膜する。その基板をカーボンチャンバに移送し、チャンバ内に実施例1と同様の容量比でArガス2にエチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )5を加えた混合ガスを導入し、RF法で混合ガスのプラズマを点灯して混合ガスを解離し、基板に-200Vのバイアスを印加した状態で基板の磁性層上にDLC膜を形成する。DLC膜の膜厚が約6nmに達した時点で、前記混合ガスに20%程度の窒素ガスを加え、プラズマを点灯し続けて成膜を継続し、全体の膜厚が8nmになるまで成膜して、膜厚8nmのDLC/炭素水素窒素系膜の保護膜を形成する。その後、実施例1と同様にして液体潤滑剤層を形成して媒体とする。

#### 【0019】比較例1

実施例1と同様にして、カーボンチャンバ内で膜厚8nmのDLC膜を形成する。その後、チャンバ内のガスを窒素ガスに切り替えてDLC膜表面を窒化することなしにチャンバから取り出して、膜厚8nmのDLC膜の保

護膜とする。その後、実施例1と同様にして液体潤滑剤層を形成して媒体とする。

【0020】このようにして作製した実施例1、実施例2および比較例1の各媒体について媒体表面への不純物の吸着性を評価するために代表的な不純物としてのイオウ系ガス吸着量としてSイオン吸着量を調べた。その結果をa-C:N膜と比較して図1に示す。図1に見られるように、実施例1および実施例2の媒体においては、Sイオンの吸着量はDLC膜を保護膜とする比較例1の媒体に比して非常に少なくa-C:N膜とほぼ同等である。従って、液体潤滑剤層の劣化はa-C:N膜を保護膜とする媒体と同等に少ない。また、実施例1および実施例2の媒体においては、保護膜を形成するDLC膜と炭素水素窒素系膜の間には界面が存在しないので耐摩耗性は高く、CSS6万回にも十分に耐え得る。実施例の製造方法により、薄膜の保護膜でも耐久性の良い、高記録密度の優れた媒体が得られる。

#### 【0021】

【発明の効果】この発明によれば、非磁性基板の上に非磁性地下層、磁性層、保護膜、液体潤滑剤層を備えてなる磁気記録媒体の製造方法において、保護膜形成工程で、不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガスをを用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜した後、この膜を表面から窒化して表面から膜厚の約20%を炭素水素窒素系膜質に変質させ、この表面が変質した膜を保護膜とする。または、保護膜形成工程で、不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガスをを用いてプラズマCVD法で炭素水素系膜を成膜し、成膜しようとする保護膜の70%ないし90%の膜厚に達した時点で、炭化水素系ガスに窒素ガスを炭化水素系ガスに対して10%ないし30%の容量比で加え残りの10%ないし30%の膜厚の膜を炭素水素窒素系膜として成膜して、全膜厚のうち70%ないし90%が炭素水素系膜質であり残りの表面の10%ないし30%が炭素水素窒素系膜質からなる膜として保護膜を形成する。このようにして形成された保護膜を有する媒体とすることにより、10nm以下の薄膜の保護膜で高記録密度が得られ、しかも耐摩耗性、摺動性に優れ、かつ、表面への不純物の吸着が少なく液体潤滑剤層の劣化が少なく、耐久性に優れた磁気記録媒体を製造することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】各種膜を保護膜とする媒体表面へのSイオン吸着量をa-C:N膜の場合と比較したグラフ図

【図1】

